

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11D 1/83</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/10279 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Mai 1994 (11.05.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02914 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1993 (21.10.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 36 506.6 29. Oktober 1992 (29.10.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMID, Karl-Heinz [DE/DE]; Stifter Strasse 10, D-40822 Mettmann (DE). GIESEN, Brigitte [DE/DE]; Böcklinstrasse 2, D-40235 Düsseldorf (DE). SYLDATH, Andreas [DE/DE]; Am Nettesfeld 25, D-40589 Düsseldorf (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR PREPARING AQUEOUS SOLUTIONS OF ANIONIC SURFACTANTS WITH IMPROVED LOW-TEMPERATURE STABILITY (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN ANIONISCHER TENSIDE MIT VERBESSERTER KÄLTESTABILITÄT</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}^2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \end{array} \quad (\text{II})$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}^3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \end{array} \quad (\text{III})$ </div> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>Aqueous solutions of anionic surfactants with an improved low-temperature stability are obtained when one adds to them mixtures of nonionic surfactants containing: a) alkyl and/or alkenyl oligoglycosides of the formula (I): $\text{R}^1\text{-O-[G]}_p$, in which R^1 stands for an alkyl and/or alkenyl group with 6-22 carbon atoms, G for a sugar group with 5 or 6 carbon atoms and p for a number from 1 to 10, b) fatty alcohol polyglycol ethers of formula (II), in which R^2 stands for an alkyl group with 8-11 carbon atoms, n for a number from 4 to 9 and m for 0 or a number from 1 to 3, and, as needed, c) fatty alcohol polyglycol ethers of formula (III), in which R^3 stands for an alkyl group with 12-15 carbon atoms, n for a number from 4 to 9 and m for 0 or a number from 1 to 3. The products are preferably used in the production of hand dish-washing detergents.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Wässrige Lösungen anionischer Tenside mit einer verbesserten Kältestabilität werden erhalten, wenn man ihnen Mischungen nichtionischer Tenside enthaltend a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I): $\text{R}^1\text{-O-[G]}_p$, in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, b) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II), in der R^2 für einen Alkylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht, und gegebenenfalls c) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (III), in der R^3 für einen Alkylrest mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht, zusetzt. Die Produkte eignen sich vorzugsweise zur Herstellung von Handgeschirrspülmitteln.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowakenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen anionischer
Tenside mit verbesserter Kältestabilität**

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Kältestabilität von wäßrigen Aniontensidlösungen durch Zusatz einer Mischung ausgewählter nichtionischer Tenside, Handgeschirrspülmittel, die diese Mischungen enthalten sowie die Verwendung dieser Mischung zur Herstellung von wäßrigen Aniontensidlösungen mit verbesserter Kältestabilität.

Stand der Technik

Handgeschirrspülmittel enthalten als Wirkkomponenten überwiegend anionische Tenside. Typische Primärtenside sind dabei Alkylbenzolsulfonate, sekundäre Alkansulfonate, Fettalkohol-ethersulfate und Alkylsulfate. Diese Tenside sind in Konzentrationen bis zu insgesamt etwa 30 Gew.-% in den Formulierungen enthalten, wobei im wesentlichen leistungsstarke synergistisch wirkende Kombinationen eingesetzt werden. Als Co- oder Sekundärtenside kommen beispielsweise Betaine, Fettsäurealkanolamide, Aminoxide und Ethercarbonsäuren in Betracht, die in wesentlich geringeren Mengen eingesetzt werden. Ihnen

- 2 -

fällt die Aufgabe zu, das Spülvermögen und die Schaumstabilität zu steigern (vgl. Seifen-Öle-Fette-Wachse 115, 149 (1989)).

Ein Problem bei der Formulierung solcher Mittel, besteht in der vergleichsweise geringen Kältestabilität wäßriger Aniontensidlösungen. Insbesondere dann, wenn Formulierungen oder Teilformulierungen vor dem Verbrauch eine gewisse Zeit bevorratet werden müssen, kann es daher zu unerwünschten Austrübungen oder bei Außenlagerung sogar zum Erstarren des Produktes kommen.

In diesem Zusammenhang werden in den Europäischen Patenten EP-B 0 070 074, EP-B 0 070 075, EP-B 0 070 076 sowie EP-B 0 075 995 und EP-B 0 075 996 (Procter & Gamble) schäumende Detergensgemische von anionischen Tensiden, Alkyloligoglycosiden und gegebenenfalls Aminoxiden und deren Verwendung als Geschirrspülmittel vorgeschlagen. Durch den Zusatz der genannten nichtionischen Tensiden wird die Kältestabilität der Gemische jedoch nicht nennenswert verbessert.

Aus der Deutschen Patentanmeldung DE-A1 40 25 065 (Henkel) sind ferner wäßrige Tensidmischungen bekannt, die neben Alkyloligoglycosiden sowie Gemischen von lang- und kurzkettigen Alkylsulfaten gegebenenfalls auch Fettalkoholpolyethylenglycolether, vorzugsweise Anlagerungsprodukte von 3 bis 10 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, enthalten. Die Tensidcompounds werden als Vorgemische zur Herstellung flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben. Die Patentanmeldung enthält jedoch weder einen Hinweis

- 3 -

auf die Kältestabilität der Gemische, noch auf eine vorteilhafte Verwendung in Handgeschirrspülmitteln.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Aniontensidlösungen zur Verfügung zu stellen, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen anionischer Tenside mit verbesserter Kältestabilität, bei dem man den Tensidlösungen Mischungen nicht-ionischer Tenside zusetzt, enthaltend

- a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

- b) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II),



- 4 -

in der R^2 für einen Alkylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht, und gegebenenfalls

c) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (III),



in der R^3 für einen Alkylrest mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht.

Die wäßrigen Lösungen, deren Kälteverhalten im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens es zu verbessern gilt, können beispielsweise Aniontenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten, α -Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Alkylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid(ether)sulfaten, Seifen, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden, Isethionaten, Tauriden, Sarcosinaten, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyl(ether)phosphaten sowie Betaintensiden. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können sie sowohl eine konventionelle, als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

- 5 -

Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S.54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralözladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S.123-217 verwiesen.

Vorzugsweise werden wäßrige Lösungen der genannten anionischen Tenside eingesetzt, die diese in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% enthalten.

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens

eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 6 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 15, vorzugsweise weniger 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_9/11$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

- 7 -

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden Alkyloligoglucoside eingesetzt, die Mischungen der genannten kurzkettigen C₈-C₁₁-Alkyloligoglucoside und langkettigen C₁₂-C₁₄-Alkyloligoglucoside im Gewichtsverhältnis 95 : 5 bis 40 : 60 und insbesondere 90 : 10 bis 50 : 50 darstellen.

Auch bei den als Komponenten b) und c) genannten Fettalkoholpolyglycolethern handelt es sich um grundsätzlich bekannte Stoffe, die großtechnisch durch Anlagerung von Ethylen- und/oder Propylenoxid an primäre Alkohole und dabei vorwiegend Fett- bzw. Oxoalkohole erhalten werden. In Abhängigkeit des für die Oxalkylierung verwendeten Katalysatorsystems können auf diese Weise nichtionische Tenside hergestellt werden, die eine konventionelle oder aber eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen, welche in gleicher Weise für als Bestandteil der Mischung nichtionischer Tenside geeignet sind.

Bei den Fettalkoholpolyglycolethern, die die Komponente b) bilden, handelt es sich gemäß Formel (II) um Addukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an primäre Alkohole mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 7 Mol Ethylenoxid oder 1 Mol Propylenoxid an Octanol, Decanol oder einen C₈-C₁₀-Vorlauf-Fettalkohol.

Für die Fettalkoholpolyglycolether, die die fakultative Komponente c) bilden, kommen gemäß Formel (III) entsprechend Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an primäre Alkohole mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen in Betracht. Typische Beispiele sind hier Addukte von durchschnittlich 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 7 Mol Ethylenoxid oder 1 Mol

- 8 -

Propylenoxid an Laurylalkohol oder einen C₁₂-C₁₄-Kokosfettalkohol.

Enthalten die Fettalkoholpolyglycolether, die die Komponenten b) und c) bilden Ethylen- und Propylenglycoleinheiten, so befinden sich die Ethylenglycoleinheiten vorzugsweise am Ende des Moleküls.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können die genannten Niotenside, bestehend aus den Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) den wäßrigen Lösungen anionischer Tenside in solchen Mengen zugesetzt, daß das Gewichtsverhältnis Aniontensid : Niotensid in den Lösungen 98 : 2 bis 20 : 80 und vorzugsweise 95 : 5 bis 50 : 50 beträgt.

Betrachtet man die Mischung der nichtionischen Tensiden als ein Compound, welches man den anionischen Tensidlösungen zugesetzt, so kann dieses Compound die Komponenten a) und b+c) im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 40 : 60, vorzugsweise 80 : 20 bis 50 : 50 und insbesondere 70 : 30 bis 50 : 50 enthalten, während die Komponenten b) und c) untereinander im Gewichtsverhältnis 100 : 0 bis 70 : 30 eingesetzt werden können.

Die Herstellung der Mischungen nichtionischer Tenside kann ebenso wie die Bereitstellung der kältestabilisierten Aniontensidmischungen auf rein mechanischem Wege, vorzugsweise durch Verrühren gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen von 30 bis 40°C erfolgen; eine chemische Reaktion findet nicht statt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ferner wäßrige Handgeschirrspülmittel mit verbesserter Kältestabilität, enthaltend anionische Tenside sowie

- a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

- b) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II),



in der R^2 für einen Alkylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht, und gegebenenfalls

- c) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (III),



- 10 -

in der R^3 für einen Alkylrest mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht.

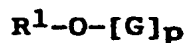
Neben den anionischen Tensiden, die bereits zuvor exemplarisch genannt worden sind, können die erfindungsgemäßen wäßrigen Handgeschirrmittel weitere übliche Bestandteile, beispielsweise amphotere Tenside, Schaumbooster, Duftstoffe etc. aufweisen. Eine typische Rezeptur kann beispielsweise 20 Gew.-% Fettalkoholethersulfat, 15 Gew.-% sekundäres Alkylsulfonat, 3 Gew.-% Alkylamidobetain und 2 Gew.-% der erfindungsgemäßen nichtionischen Tensidmischung (Wasser ad 100 Gew.-%) enthalten.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Im Sinne der Erfindung bewirkt die Zugabe der Mischungen nichtionischer Tenside zu den wäßrigen Aniontensidlösungen eine Absenkung des Kälte-trübungspunktes ohne daß durch diese Maßnahme die Spülleistung der Gemische negativ beeinflußt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Mischungen nichtionischer Tenside, enthaltend

a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



(I)

- 11 -

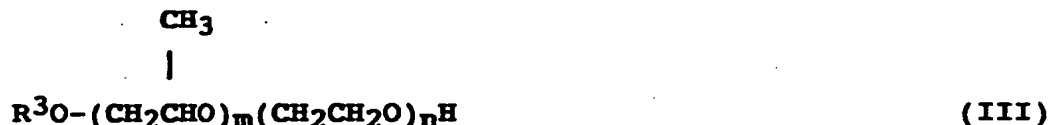
in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

b) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II),



in der R^2 für einen Alkylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht, und gegebenenfalls

c) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (III),



in der R^3 für einen Alkylrest mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht,

zur Verbesserung der Kältestabilität wässriger Lösungen anionischer Tenside.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

BeispieleI. Eingesetzte Tenside

- A1) C_{12/14}-Kokosalkyloligoglucosid, DP-Grad : 1,35
Plantaren(R) APG 600 CS UP
- B1) Octanol-4EO, desodoriert
Dehydol(R) O4 "DEO"
- B2) Octanol-7EO, desodoriert
- B3) Decanol-7EO, desodoriert
- B4) C_{10/14}-Fettalkohol-7EO (eingeengte Homologenverteilung)
- C1) C_{12/14}-Kokosalkohol-3,5 EO-sulfat-Natriumsalz
Texapon(R) LS35
- C2) C_{12/14}-Kokosalkohol-2,8 EO-sulfat-Natriumsalz
Texapon(R) K14S28
- D1) Betain auf Basis C_{12/14}-Kokosfettsäure
Dehyton(R) G
- D2) Betain auf Basis C_{12/14}-Kokosfettsäure
Dehyton(R) K

Alle eingesetzten Tenside sind Verkaufsprodukte der Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG.

II. Testmethoden

a) Kälteverhalten

Die Testrezepturen wurden in einen Thermostaten überführt und dort von + 20°C bis auf maximal -6°C abgekühlt (2°C/10 min). Mit dem Kältetrübungspunkt (KTP) ist in die Temperatur angegeben, bei der die blanke Lösung eintrübte. Die Versuchsergebnisse sind in Tab.1 und 2 zusammengefaßt.

b) Tellerspülvermögen (TSV)

Die Ermittlung des Tellerspülvermögens wurde mit Hilfe des Teller-Testes [Fette, Seifen, Anstrichmitt., 74, 163 (1972)] durchgeführt. Hierzu wurden Teller mit einem Durchmesser von 14 cm mit je 1,9 g Rindertalg (Schmelzpunkt 40-42°C, Säurezahl 9-10) angeschmutzt und 15 h bei einer Temperatur von 0 bis 5°C gelagert. Anschließend wurden die Teller bei 50°C mit Leitungswasser der Härte 16°d gespült. Die Prüfmischung wurde mit einer Dosierung von 0,15 Wasser eingesetzt. Der Spülversuch wurde abgebrochen, sobald die Schaumdecke an der Oberfläche aufriß und die darunter befindliche Flotte sichtbar wurde. Die Ergebnisse der Spülversuche sind in Tab.1 und 2 zusammengefaßt; angegeben ist die Anzahl gespülter Teller (T).

Tab.1: Versuchsergebnisse Rezeptur I

Prozentangabe als Gew.-%

Zusätzlich 5 % Ethanol und Wasser ad 100 %.

Bsp.	<u>A1</u> %	<u>B1</u> %	<u>B2</u> %	<u>B3</u> %	<u>B4</u> %	<u>C1</u> %	<u>C2</u> %	<u>D1</u> %	<u>KTP</u> °C	<u>TSV</u> T
1	6	5	-	-	-	15	18	3	<-6	9
2	6	-	5	-	-	15	18	3	-4	13
3	4	-	10	-	-	10	12	2	<-6	8
4	6	-	-	5	-	15	18	3	-4	12
4	4	-	-	10	-	10	12	2	<-6	8
5	6	-	-	-	5	15	18	3	-3	12
6	4	-	-	-	10	10	12	2	<-6	9
V1	8	-	-	-	-	20	25	4	+3	13

V1 gibt die Zusammensetzung eines handelsüblichen Produktes wieder.

Tab.2: Versuchsergebnisse Rezeptur II
 Prozentangabe als Gew.-%
 Zusätzlich Wasser ad 100 %.

Bsp.	<u>A1</u> %	<u>B1</u> %	<u>B2</u> %	<u>B3</u> %	<u>B4</u> %	<u>C1</u> %	<u>C2</u> %	<u>D2</u> %	<u>KTP</u> °C	<u>TSV</u> T
7	16	5	-	-	-	35	-	6	-2	14
8	13	10	-	-	-	27	-	4	<-6	14
9	9	15	-	-	-	19	-	3	<-6	11
10	16	-	5	-	-	35	-	6	-2	15
11	13	-	10	-	-	27	-	4	<-6	14
12	9	-	15	-	-	19	-	3	<-6	12
13	13	-	-	10	-	27	-	4	<-6	13
14	9	-	-	15	-	19	-	3	<-6	12
V2	20	-	-	-	-	43	-	7	+4	15

V2 gibt die Zusammensetzung eines handelsüblichen Produktes wieder.

Patentansprüche

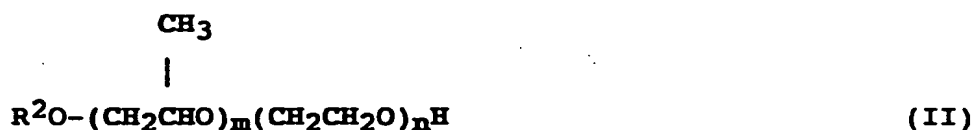
1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen anionischer Tenside mit verbesserter Kältestabilität, bei dem man den Tensidlösungen Mischungen nichtionischer Tenside zusetzt, enthaltend

- a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



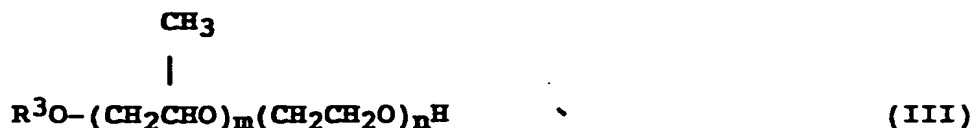
in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

- b) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II),



in der R^2 für einen Alkylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht, und gegebenenfalls

c) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (III),

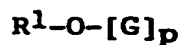


in der R^3 für einen Alkylrest mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Lösungen anionischer Tenside einsetzt, die ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten, α -Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Alkylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid(ether)sulfaten, Seifen, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden, Isethionaten, Tauriden, Sarcosinaten, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyl(ether)phosphaten sowie Betaintensiden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkylglucoside der Formel (I) einsetzt, in der R^1 für einen Alkylrest mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen, G für einen Glucoserest und p für Zahlen von 1 bis 3 steht.

- 18 -

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkylglucoside der Formel (I) einsetzt, in der R¹ für einen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Glucoserest und p für Zahlen von 1 bis 3 steht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Lösungen anionischer Tenside einsetzt, die diese in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% enthalten.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die nichtionischen Tenside den wäßrigen Lösungen anionischer Tenside in solchen Mengen zusetzt, daß das Gewichtsverhältnis Aniontensid : Nichttensid in den Lösungen 98 : 2 bis 20 : 80 beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten a) und b+c) im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 40 : 60 einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten b) und c) im Gewichtsverhältnis 100 : 0 bis 70 : 30 einsetzt.
9. Wäßrige Handgeschirrspülmittel mit verbesserter Kältestabilität, enthaltend anionische Tenside sowie
 - a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



(I)

- 19 -

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

b) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II),



in der R^2 für einen Alkylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht, und gegebenenfalls

c) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (III),



in der R^3 für einen Alkylrest mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht.

10. Verwendung von Mischungen nichtionischer Tenside, enthaltend

a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



- 20 -

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

b) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II),



in der R^2 für einen Alkylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht, und gegebenenfalls

c) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (III),



in der R^3 für einen Alkylrest mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 4 bis 9 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht,

zur Verbesserung der Kältestabilität wäßriger Lösungen anionischer Tenside.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. classification No

PCT/EP 93/02914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C11D1/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 474 915 (HULS AG) 18 March 1992 see claims; table 1 ---	1-8
A	EP,A,0 405 967 (AMWAY CORP.) 2 January 1991 see claim 1; examples ---	1-8
A	EP,A,0 347 110 (COLGATE-PALMOLIVE) 20 December 1989 see claims 1-11 ---	1-8
A	WO,A,92 02604 (HENKEL) 20 February 1992 cited in the application see page 5, line 24 - line 29; claims; examples -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 1994

Date of mailing of the international search report

01.03.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 93/02914

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0474915	18-03-92	DE-A- 4029035 CA-A- 2051189 JP-A- 4234499	19-03-92 14-03-92 24-08-92
EP-A-0405967	02-01-91	AU-A- 5709090 JP-A- 3128999	03-01-91 31-05-91
EP-A-0347110	20-12-89	AU-B- 627734 AU-A- 3599189	03-09-92 14-12-89
WO-A-9202604	20-02-92	DE-A- 4025065 CN-A- 1058804 EP-A- 0542801 JP-T- 5509347	13-02-92 19-02-92 26-05-93 22-12-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nat. Anzeichen

PCT/EP 93/02914

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 C11D1/83

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 474 915 (HULS AG) 18. März 1992 siehe Ansprüche; Tabelle 1 ----	1-8
A	EP,A,0 405 967 (AMWAY CORP.) 2. Januar 1991 siehe Anspruch 1; Beispiele ----	1-8
A	EP,A,0 347 110 (COLGATE-PALMOLIVE) 20. Dezember 1989 siehe Ansprüche 1-11 ----	1-8
A	WO,A,92 02604 (HENKEL) 20. Februar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 24 - Zeile 29; Ansprüche; Beispiele -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Februar 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01.03.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Schutzzeichen

PCT/EP 93/02914

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0474915	18-03-92	DE-A- 4029035 CA-A- 2051189 JP-A- 4234499	19-03-92 14-03-92 24-08-92
EP-A-0405967	02-01-91	AU-A- 5709090 JP-A- 3128999	03-01-91 31-05-91
EP-A-0347110	20-12-89	AU-B- 627734 AU-A- 3599189	03-09-92 14-12-89
WO-A-9202604	20-02-92	DE-A- 4025065 CN-A- 1058804 EP-A- 0542801 JP-T- 5509347	13-02-92 19-02-92 26-05-93 22-12-93